

PCT

THE BRITISH LIBRARY
SCIENCE REFERENCE AND INFORMATION SERVICE
ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau internationalPATENT
LIBRARY

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 17/00, 8/20, 17/34	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/10186 (43) Date de publication internationale: 20 mars 1997 (20.03.97)
--	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01421

(22) Date de dépôt international: 13 septembre 1996 (13.09.96)

(30) Données relatives à la priorité:
95/10839 13 septembre 1995 (15.09.95) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOIRE, Philippe [FR/FR]; 77, rue de Camborne, F-75015 Paris (FR).
TALPAERT, Xavier [FR/FR]; 184, rue de Belleville, F-75020 Paris (FR).

(74) Mandataire: RENOUS-CHAN, Véronique; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, SD, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UG, US, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.= EP Appl No.
96 931 839.3
Not entered as of 11/3/98

(54) Title: PHOTOCATALYTIC COATING SUBSTRATE

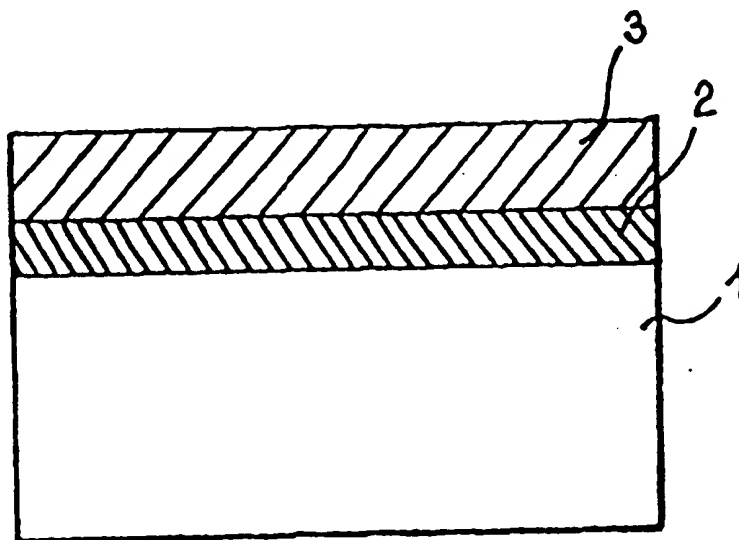
(54) Titre: SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE

(57) Abstract

The invention relates to a glass-, ceramic- or vitro-ceramic-based substrate (1) having on at least a portion of at least one of its sides a coating (3) with photocatalytic characteristics comprising titanium oxide which is at least partially crystallized. It also relates to applications of such substrates and its production process.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet un substrat (1) à base verrière, céramique ou vitro-céramique, muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement (3) à propriété photocatalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé. Elle concerne également les applications d'un tel substrat et son mode d'obtention.



cf. Tin/Titanium oxide coatings filed Aug 1996

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE

5

L'invention concerne des substrats à base verrière, céramique ou vitro-céramique, plus particulièrement en verre, notamment transparents, que l'on munit de revêtements à propriétés photo-catalytiques, en vue de fabriquer des vitrages d'applications diverses, comme les vitrages utilitaires, vitrages pour véhicules ou pour bâtiments.

De plus en plus, on cherche à fonctionnaliser les vitrages en déposant à leur surface des couches minces destinées à leur conférer une propriété particulière selon l'application visée. Ainsi, il existe des couches à fonction optique, comme les couches dites anti-reflet composées d'un empilement de couches alternativement à haut et bas indices de réfraction. Pour une fonction anti-statique, ou chauffante du type anti-givre, on peut aussi prévoir des couches minces conductrices électriquement, par exemple à base de métal ou d'oxyde métallique dopé. Pour une fonction thermique, de bas-émissivité ou anti-solaire par exemple, on peut se tourner vers des couches minces en métal du type argent ou à base de nitrure ou d'oxyde métallique. Pour obtenir un effet « anti-pluie », peuvent être prévues des couches à caractère hydrophobe, par exemple à base d'organo-silane fluoré ...

Cependant, il existe encore un besoin pour un substrat, notamment un vitrage que l'on pourrait qualifier « d'anti-salissures », c'est-à-dire visant la permanence dans le temps des propriétés d'aspect et de surface, et permettant notamment d'espacer les nettoyages et/ou d'améliorer la visibilité, en parvenant à éliminer au fur et à mesure les salissures se déposant progressivement à la surface du substrat, notamment les salissures d'origine organique comme les traces de doigts ou des produits organiques volatils présents dans l'atmosphère, ou même des salissures du type buée.

Or on sait qu'il existe certains matériaux semi-conducteurs, à base d'oxyde métallique, qui sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques : on parle en général de matériaux « photo-catalytiques » ou encore « photo-réactifs ».

L'invention a alors pour but la mise au point de revêtements photo-catalytiques sur substrat, qui présentent un effet « anti-salissures » marqué vis-à-vis du substrat et que l'on puisse fabriquer de manière industrielle.

L'invention a pour objet un substrat à base verrière, céramique ou vitro-céramique, notamment en verre et transparent, muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à propriété photo-catalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé. L'oxyde de titane est cristallisé de préférence « in situ », lors de la formation du revêtement sur le substrat.

L'oxyde de titane fait en effet partie des semi-conducteurs qui, sous l'action de la lumière dans le domaine visible ou des ultraviolets, dégradent des produits organiques qui se déposent à leur surface. Choisir l'oxyde de titane pour fabriquer un vitrage à effet « anti-salissures » est donc particulièrement indiqué, et ce d'autant plus que cet oxyde présente une bonne résistance mécanique et chimique : pour être efficace longtemps, il est évidemment important que le revêtement conserve son intégrité, alors même qu'il se trouve directement exposé à de nombreuses agressions, notamment lors du montage du vitrage sur chantier (bâtiment) ou sur ligne de production (véhicule), ce qui implique des manipulations répétées par des moyens de préhension mécaniques ou pneumatiques, et également une fois le vitrage en place, avec des risques d'abrasion (essuie-glace, chiffon abrasif) et de contact avec des produits chimiques agressifs (polluants atmosphériques du type SO_2 , produit d'entretien, ...).

Le choix s'est porté, en outre, sur un oxyde de titane qui soit au moins partiellement cristallisé parce qu'il a été montré qu'il était beaucoup plus performant en termes de propriété photo-catalytique que l'oxyde de titane amorphe. De préférence, il est cristallisé sous forme anatase, sous forme rutilé ou sous forme d'un mélange d'anatase et de rutilé, avec un taux de

cristallisation d'au moins 25%, notamment d'environ 30 à 80%, notamment près de la surface, (la propriété étant plutôt une propriété de surface). (On comprend par taux de cristallisation la quantité en poids de TiO_2 cristallisé par rapport à la quantité en poids totale de TiO_2 dans le revêtement).

On a également pu observer, notamment dans le cas d'une cristallisation sous forme anatase, que l'orientation des cristaux de TiO_2 croissant sur le substrat avait une influence sur les performances photo-catalytiques de l'oxyde : il existe une orientation privilégiée (1,1,0) qui favorise nettement la photocatalyse.

Avantageusement, la fabrication du revêtement est opérée de manière à ce que l'oxyde de titane cristallisé qu'il contient se trouve sous forme de « cristallites », au moins près de la surface, c'est-à-dire de monocristaux, ayant une taille moyenne comprise entre 0,5 et 100 nm, de préférence 1 à 50 nm, notamment 10 à 40 nm, plus particulièrement entre 20 et 30 nm. C'est en effet dans cette gamme de dimension que l'oxyde de titane paraît avoir un effet photo-catalytique optimal, vraisemblablement parce que les cristallites de cette taille développent une surface active importante.

Comme on le verra plus en détail ultérieurement, on peut obtenir le revêtement à base d'oxyde de titane de multiples façons :

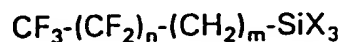
□ par décomposition de précurseurs de titane (techniques de pyrolyse : pyrolyse liquide, pyrolyse de poudre, pyrolyse en phase vapeur dite CVD (Chemical Vapor Deposition), techniques associées au sol-gel : trempé ou dipping, cell-coating, ...),

□ par une technique sous vide (pulvérisation cathodique réactive ou non).

Le revêtement peut comporter également, outre l'oxyde de titane cristallisé, au moins un autre type de matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde amorphe ou partiellement cristallisé, par exemple un oxyde de silicium (ou mélange d'oxydes), de titane, d'étain, de zirconium ou d'aluminium. Ce matériau minéral peut aussi participer à l'effet photocatalytique de l'oxyde de titane cristallisé, en présentant lui-même un certain effet photocatalytique, même faible par rapport à celui du TiO_2 cristallisé, ce qui est le cas de l'oxyde d'étain ou de l'oxyde de titane amorphe.

Une couche d'oxyde « mixte » combinant ainsi de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé à au moins un autre oxyde peut être intéressante sur le plan optique, tout particulièrement si l'autre ou les autres oxydes sont choisis d'indice inférieur à celui du TiO_2 : en abaissant l'indice de réfraction « global » du revêtement, on peut jouer sur la réflexion lumineuse du substrat muni du revêtement, notamment abaisser cette réflexion. C'est le cas si, par exemple, on choisit une couche en $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, dont un mode d'obtention est décrit dans le brevet EP-O 465 309, ou en $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Il est nécessaire, bien sûr, que le revêtement contienne cependant une teneur en TiO_2 suffisante pour conserver une activité photocatalytique notable. On considère, ainsi, qu'il est préférable que le revêtement contienne au moins 40% en poids, notamment au moins 50% en poids de TiO_2 par rapport au poids total d'oxyde(s) dans le revêtement.

On peut aussi choisir de superposer au revêtement selon l'invention une couche oléophobe et/ou hydrophobe greffée stable ou résistant à la photocatalyse, par exemple à base de l'organo-silane fluoré décrit dans les brevets US-5 368 892 et US-5 389 427, ainsi que du perfluoroalkylsilane décrit dans la demande de brevet FR-94/08734 du 13 juillet 1994 publiée sous le numéro FR-2 722 493 et correspondant au brevet européen EP-O 692 463, notamment de formule :



dans laquelle n est de 0 à 12, m est de 2 à 5 et X est un groupe hydrolysable.

Pour amplifier l'effet photocatalytique de l'oxyde de titane du revêtement selon l'invention, on peut tout d'abord augmenter la bande d'absorption du revêtement, en incorporant au revêtement d'autres particules notamment métalliques et à base de cadmium, d'étain, de tungstène, de zinc, de cérium, ou de zirconium.

On peut aussi augmenter le nombre de porteurs de charge par dopage du réseau cristallin de l'oxyde de titane, en y insérant au moins un des éléments métalliques suivants : niobium, tantale, fer, bismuth, cobalt, nickel, cuivre, ruthénium, cérium, molybdène.

Ce dopage peut aussi se faire par un dopage de surface seulement de l'oxyde de titane ou de l'ensemble du revêtement, dopage de surface réalisé

en recouvrant au moins une partie du revêtement d'une couche d'oxydes ou de sels métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le vanadium et le bismuth.

Enfin, on peut amplifier le phénomène photocatalytique en augmentant le rendement et/ou la cinétique des réactions photocatalytiques, en recouvrant l'oxyde de titane, ou au moins une partie du revêtement qui l'incorpore, par un métal noble sous forme de couche mince du type platine, rhodium, argent, palladium.

Un tel catalyseur, par exemple déposé par une technique sous vide, permet en fait d'augmenter le nombre et/ou la durée de vie des entités radicalaires créées par l'oxyde de titane, et ainsi de favoriser les réactions en chaîne conduisant à la dégradation de produits organiques.

De manière tout-à-fait surprenante, le revêtement présente en fait non pas une propriété mais deux, dès qu'il est exposé à un rayonnement adéquat comme dans le domaine du visible et/ou les ultraviolets, tel qu'un rayonnement solaire : par la présence d'oxyde de titane photocatalytique, comme déjà vu, il favorise la disparition progressive, au fur et à mesure de leur accumulation, de salissures d'origine organique, en provoquant leur dégradation par un processus d'oxydation radicalaire. Les salissures minérales ne sont, elles, pas dégradées par ce processus : elles restent donc sur la surface, et, à part certaines cristallisations, elles sont en partie facilement évacuées puisqu'elles n'ont plus de raison d'adhérer à la surface, les agents organiques collants étant dégradés par photocatalyse.

Mais le revêtement de l'invention, s'auto-nettoyant en permanence, présente également de préférence une surface extérieure à caractère hydrophile et/ou oléophile prononcé, ce qui induit trois effets très avantageux :

□ un caractère hydrophile permet un mouillage parfait de l'eau qui peut se déposer sur le revêtement. Quand un phénomène de condensation de l'eau se produit, au lieu d'un dépôt de gouttelettes d'eau sous forme de buée gênant la visibilité, on a en fait un mince film continu d'eau qui se forme à la surface du revêtement et qui est tout-à-fait transparent. Cet effet « anti-buée » est notamment démontré par la mesure d'un angle de contact à l'eau inférieur à 5° après exposition à la lumière, et,

□ après ruissellement d'eau, de pluie notamment, sur une surface non traitée par une couche photocatalytique, de nombreuses gouttes d'eau de pluie restent accrochées sur la surface et laissent, une fois évaporées, des traces inesthétiques et gênantes, d'origine principalement minérale. En effet, une surface exposée à l'air ambiant se recouvre rapidement d'une couche de salissure qui limite son mouillage par l'eau. Ces salissures viennent s'ajouter aux autres salissures, notamment minérales (cristallisations, ...) apportées par l'atmosphère dans laquelle baigne le vitrage. Dans le cas d'une surface photoréactive, ces salissures minérales ne sont pas directement dégradées par photocatalyse. En fait, elles sont en très grande partie éliminées grâce au caractère hydrophile induit par l'activité photocatalytique. Ce caractère hydrophile provoque en effet un étalement parfait des gouttes de pluie. Les traces d'évaporation ne sont donc plus présentes. De plus, les autres salissures minérales présentes sur la surface sont lavées, ou redissoutes dans le cas de cristallisation, par le film d'eau et donc en grande partie évacuées. On obtient un effet « anti-salissure minérale » notamment induit par la pluie,

□ conjointement à un caractère hydrophile, le revêtement peut aussi présenter un caractère oléophile, permettant le « mouillage » des salissures organiques qui, comme pour l'eau, tendent alors à se déposer sur le revêtement sous forme d'un film continu moins visible que des « taches » bien localisées. On obtient ainsi un effet « anti-salissures organiques » qui s'opère en deux temps : dès qu'elle se dépose sur le revêtement, la salissure est déjà peu visible. Ensuite, progressivement, elle disparaît par dégradation radicalaire amorcée par photo-catalyse.

Le revêtement peut être choisi de surface plus ou moins lisse. Une certaine rugosité peut en effet être avantageuse :

□ elle permet de développer une surface photocatalytique active plus grande et donc elle induit une plus grande activité photocatalytique,

□ elle a une influence directe sur le mouillage. La rugosité exalte en effet les propriétés de mouillage. Une surface lisse hydrophile sera encore plus hydrophile une fois rendue rugueuse. On comprend par « rugosité », ici, aussi bien la rugosité de surface, que la rugosité induite par une porosité de la couche dans au moins une partie de son épaisseur.

Les effets précédents seront d'autant plus marqués que le revêtement est poreux et rugueux, d'où un effet superhydrophile des surfaces photoréactives rugueuses. Cependant, trop prononcée, la rugosité peut être pénalisante en favorisant l'incrustation, l'accumulation des salissures et/ou en faisant apparaître un niveau de flou inacceptable optiquement.

Il s'est ainsi avéré intéressant d'adapter le mode de dépôt des revêtements à base de TiO_2 de manière à ce qu'ils présentent une rugosité d'environ 2 à 20 nm, de préférence de 5 à 15 nm, cette rugosité étant évaluée par microscopie à force atomique, par mesure de la valeur de l'écart quadratique moyen (dit « Root Mean Square ou RMS en anglais) sur une surface de 1 micromètre carré. Avec de telles rugosités, les revêtements présentent un caractère hydrophile se traduisant par un angle de contact à l'eau pouvant être inférieur à 1° . On a également constaté qu'il était avantageux de favoriser une certaine porosité dans l'épaisseur du revêtement. Ainsi, si le revêtement n'est constitué que de TiO_2 , il présente de préférence une porosité de l'ordre de 65 à 99%, notamment de 70 à 90%, la porosité étant définie ici de manière indirecte par le pourcentage de la densité théorique du TiO_2 , qui est d'environ 3,8. Pour favoriser une telle porosité, un moyen consiste, par exemple, à déposer le revêtement par une technique du type sol-gel, impliquant la décomposition de matériaux de type organo-métalliques : on peut alors introduire dans la solution, outre le ou les précurseur(s) organo-métallique(s), un polymère organique du type polyéthylène glycol PEG : en durcissant la couche par chauffage, on brûle le PEG, ce qui engendre ou amplifie une certaine porosité dans l'épaisseur de la couche.

L'épaisseur du revêtement selon l'invention est variable, elle est de préférence comprise entre 5 nm et 1 micron, notamment entre 5 et 100 nm, notamment entre 10 et 80 nm, ou entre 20 et 50 nm. En fait, le choix de l'épaisseur peut dépendre de différents paramètres, notamment de l'application envisagée du substrat du type vitrage, ou encore de la taille des cristallites de TiO_2 dans le revêtement ou de la présence d'alcalins en forte proportion dans le substrat.

Entre le substrat et le revêtement selon l'invention, on peut disposer une ou plusieurs autres couches minces à fonction différente ou complémentaire

de celle du revêtement. Il peut s'agir, notamment, de couches à fonction anti-statique, thermique, optique, ou favorisant la croissance cristalline de TiO_2 sous forme anatase ou rutile, ou de couches faisant barrière à la migration de certains éléments provenant du substrat, notamment faisant barrière aux alcalins et tout particulièrement aux ions sodium quand le substrat est en verre.

On peut aussi envisager un empilement de couches « anti-reflets » alternant des couches minces à haut et bas indices, le revêtement selon l'invention constituant la dernière couche de l'empilement. Dans ce cas, il est préférable que le revêtement soit d'indice de réfraction relativement peu élevé, ce qui est le cas quand il est constitué d'un oxyde mixte de titane et de silicium.

La couche à fonction anti-statique et ou thermique (chauffante en la munissant d'amenées de courant, bas-émissive, anti-solaire, ...) peut notamment être choisie à base d'un matériau conducteur du type métal, comme l'argent, ou du type oxyde métallique dopé comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde d'étain dopé avec un halogène du type fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$, ou avec de l'antimoine $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, ou de l'oxyde de zinc dopé à l'indium $\text{ZnO}:\text{In}$, au fluor $\text{ZnO}:\text{F}$, à l'aluminium $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou à l'étain $\text{ZnO}:\text{Sn}$. Il peut aussi s'agir d'oxydes métalliques sous-stoechiométriques en oxygène, comme SnO_{2-x} ou ZnO_{2x} avec $x < 2$.

La couche à fonction anti-statique a de préférence une valeur de résistance carrée de 20 à 1000 ohms/carré. On peut prévoir de la munir d'amenées de courant afin de la polariser (tensions d'alimentation par exemple comprises entre 5 et 100V). Cette polarisation contrôlée permet notamment de lutter contre le dépôt de poussières de taille de l'ordre du millimètre susceptibles de se déposer sur le revêtement, notamment des poussières sèches adhérentes que par effet électro-statique : en inversant brutalement la polarisation de la couche, on « éjecte » ces poussières.

La couche mince à fonction optique peut être choisie afin de diminuer la réflexion lumineuse et/ou rendre plus neutre la couleur en réflexion du substrat. Elle présente dans ce cas, de préférence, un indice de réfraction intermédiaire entre celui du revêtement et celui du substrat et une épaisseur

optique appropriée, et peut être constituée d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes du type oxyde d'aluminium Al_2O_3 , oxyde d'étain SnO_2 , oxyde d'indium In_2O_3 , oxycarbure ou oxynitrure de silicium. Pour obtenir une atténuation maximale de la couleur en réflexion, il est préférable que cette couche mince présente un indice de réfraction proche de la racine carrée du produit des carrés des indices de réfraction des deux matériaux qui l'encadrent, c'est-à-dire le substrat et le revêtement selon l'invention. Parallèlement, il est avantageux de choisir son épaisseur optique (c'est-à-dire le produit de son épaisseur géométrique et de son indice de réfraction) voisine de $\lambda/4$, λ étant approximativement la longueur d'onde moyenne dans le visible, notamment d'environ 500 à 550 nm.

La couche mince à fonction de barrière aux alcalins peut être notamment choisie à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium, en oxyde d'aluminium contenant du fluor $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$, ou encore en nitrure d'aluminium. En fait, elle s'est avérée utile quand le substrat est en verre, car la migration d'ions sodium dans le revêtement selon l'invention peut, dans certaines conditions, en altérer les propriétés photocatalytiques.

La nature du substrat ou de la sous-couche a en outre un intérêt supplémentaire : elle peut favoriser la cristallisation de la couche photocatalytique que l'on dépose, notamment dans le cas du dépôt CVD.

Ainsi, lors de dépôt par CVD de TiO_2 , une sous-couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$ cristallisée favorise la croissance de TiO_2 sous forme majoritairement rutile, notamment pour des températures de dépôt de l'ordre de 400° à 500°C, alors que la surface d'un verre sodo-calcique ou d'une sous-couche d'oxycarbure de silicium induit plutôt une croissance anatase, notamment pour des températures de dépôt de l'ordre de 400° à 600°C.

Toutes ces couches minces optionnelles peuvent, de manière connue, être déposées par des techniques sous vide du type pulvérisation cathodique ou par d'autres techniques du type décomposition thermique telles que les pyrolyses en phase solide, liquide ou gazeuse. Chacune des couches prémentionnées peut cumuler plusieurs fonctions, mais on peut aussi les superposer.

L'invention a également pour objet les vitrages « anti-salissures » (salissures organiques et/ou minérales) et/ou « anti-buée », qu'ils soient monolithiques, multiples isolants du type double-vitrage ou feuilletés, et qui incorporent les substrats revêtus précédemment décrits.

L'invention vise donc la fabrication de produits verriers, céramiques ou vitro-céramiques, et tout particulièrement la fabrication de vitrages « auto-nettoyants ». Ceux-ci peuvent avantageusement être des vitrages de bâtiment, comme des double-vitrages (on peut alors disposer le revêtement « côté extérieur » et/ou « côté intérieur », c'est-à-dire en face 1 et/ou en face 4). Cela s'avère tout particulièrement intéressant pour les vitrages peu accessibles au nettoyage et/ou qui ont besoin d'être nettoyés très fréquemment, comme des vitrages de toiture, des vitrages d'aéroports, ... Il peut aussi s'agir de vitrages pour véhicules où le maintien de la visibilité est un critère essentiel de sécurité. Ce revêtement peut ainsi être disposé sur des pare-brise, latéraux ou lunettes arrière de voiture, notamment sur la face des vitrages tournée vers l'intérieur de l'habitacle. Ce revêtement peut alors éviter la formation de buée, et/ou supprimer les traces de salissures du type trace de doigts, nicotine ou matériau organique du type plastifiant volatil relargué par le plastique habillant l'intérieur de l'habitacle, notamment celui du tableau de bord (relargage connu parfois sous le terme anglais de « fogging »). D'autres véhicules tels qu'avions ou trains peuvent aussi trouver intérêt à utiliser des vitrages munis du revêtement de l'invention.

Nombre d'autres applications sont possibles, notamment pour les verres d'aquarium, les vitrines de magasin, les serres, les vérandas, les verres utilisés dans l'ameublement intérieur ou le mobilier urbain, mais aussi les miroirs, les écrans de télévision, le domaine de la lunetterie ou tout matériau d'architecture du type matériau de façade, de bardage, de toiture tel que des tuiles, ...

L'invention permet ainsi de fonctionnaliser ces produits connus, en leur conférant des propriétés anti-ultraviolet, anti-salissure, bactéricide, anti-reflet, anti-statique, anti-microorganisme, ...

Une autre application intéressante du revêtement selon l'invention consiste à l'associer à un vitrage à absorption variable commandée électriquement du type vitrage électrochrome, vitrage à cristaux liquides

éventuellement avec colorant dichroïque, vitrage à système de particules suspendues, vitrage viologène... Tous ces vitrages étant constitués en général d'une pluralité de substrats transparents entre lesquels sont disposés les éléments « actifs », on peut alors avantageusement disposer le revêtement sur la face extérieure d'au moins un de ces substrats.

Notamment dans le cas d'un vitrage électrochrome, lorsque ce dernier est à l'état coloré, son absorption conduit à un certain échauffement en surface, ce qui, de fait, est susceptible d'accélérer la décomposition photocatalytique des substances carbonées se déposant sur le revêtement selon l'invention. Pour plus de détails sur la structure d'un vitrage électrochrome, on se reportera avantageusement à la demande de brevet EP-A-O 575 207 décrivant un double vitrage feuilleté électrochrome, le revêtement selon l'invention pouvant, de préférence, être disposé en face 1.

L'invention a également pour objet les différents procédés d'obtention du revêtement selon l'invention. On peut avoir recours à une technique de dépôt du type pyrolyse, intéressante car elle permet notamment le dépôt du revêtement en continu, directement sur le ruban de verre float, lorsqu'on utilise un substrat verrier.

La pyrolyse peut s'effectuer en phase solide, à partir de poudre(s) de précurseur(s) du type organo-métallique(s).

La pyrolyse peut s'effectuer en phase liquide, à partir d'une solution comprenant un précurseur organo-métallique de titane du type chélate de titane et/ou alcoolate de titane. On mélange de tels précurseurs à au moins un autre précurseur organo-métallique. Pour plus de détails sur la nature du précurseur de titane ou sur les conditions de dépôt, on se rapportera par exemple aux brevets FR-2 310 977 et EP-O 465 309.

La pyrolyse peut aussi s'effectuer en phase vapeur, technique que l'on désigne également sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition), à partir d'au moins un précurseur de titane du type halogénure tel que TiCl_4 ou alcoolate de titane du type tétraisopropylate de Ti, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. La cristallisation de la couche peut en outre être contrôlée par le type de sous-couche, comme évoqué précédemment.

On peut également déposer le revêtement par d'autres techniques, notamment par les techniques associées au « sol-gel ». Différents modes de dépôt sont possibles, comme le « trempé » aussi appelé « dip-coating » ou un dépôt à l'aide d'une cellule appelé « cell-coating ». Il peut aussi s'agir d'un mode de dépôt par « spray-coating » ou par enduction laminaire, cette dernière technique étant détaillée dans la demande de brevet WO-94/01598. Tous ces modes de dépôt utilisent en général une solution comprenant au moins un précurseur organo-métallique, notamment de titane du type alcoolate que l'on décompose thermiquement après enduction du substrat par la solution sur l'une de ses faces, ou sur ses deux faces.

Il peut être intéressant, par ailleurs, de déposer le revêtement, quelle que soit la technique de dépôt envisagée, non pas en une seule fois, mais par au moins deux étapes successives, ce qui paraît favoriser la cristallisation de l'oxyde de titane sur toute l'épaisseur du revêtement lorsqu'on le choisit relativement épais.

De même, il est avantageux de faire subir au revêtement à propriété photo-catalytique, après dépôt, un traitement thermique du type recuit. Un traitement thermique est indispensable pour une technique du type sol-gel ou enduction laminaire afin de décomposer le (s) précurseur(s) organo-métallique(s) en oxyde, une fois l'enduction du substrat effectuée et améliorer la résistance à l'abrasion, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise une technique de pyrolyse où le précurseur se décompose dès qu'il se trouve au contact du substrat. Dans le premier cas comme dans le second, cependant, un traitement thermique post-dépôt, une fois le TiO_2 formé, améliore son taux de cristallisation. La température de traitement choisie peut en outre permettre de mieux contrôler le taux de cristallisation et la nature cristalline, anatase et/ou rutile, de l'oxyde.

Cependant, dans le cas d'un substrat de verre sodo-calcique, des recuissons multiples et prolongées peuvent favoriser une atténuation de l'activité photocatalytique à cause d'une trop grande migration des alcalins du substrat vers la couche photoréactive. L'utilisation d'une couche barrière entre le substrat, s'il est en verre standard, et le revêtement, ou le choix d'un substrat de verre de composition adéquate, ou encore le choix d'un verre

sodo-calcique dont la surface est désalcalinisée, permettent de s'affranchir de ce risque.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs, à l'aide des figures suivantes :

- figure 1 : une coupe transversale d'un substrat verrier muni du revêtement selon l'invention,
- figure 2 : un schéma d'une technique de dépôt sol-gel, dite « par trempé » ou par « dip-coating » du revêtement,
- figure 3 : un schéma d'une technique de dépôt dite « cell-coating »,
- figure 4 : un schéma d'une technique de dépôt dite « spray-coating »,
- figure 5 : un schéma d'une technique de dépôt par enduction laminaire.

Comme représenté de manière extrêmement schématique en figure 1, tous les exemples suivants concernent le dépôt d'un revêtement 3 dit « anti-salissures » essentiellement à base d'oxyde de titane sur un substrat transparent 1.

Le substrat 1 est en verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur et 50 cm de long et de large. Il va de soi que l'invention n'est pas limitée à ce type spécifique de verre. Le verre peut en outre ne pas être plan, mais bombé.

Entre le revêtement 3 et substrat 1, se trouve une couche mince optionnelle 2 soit à base d'oxycarbure de silicium noté SiOC en vue de constituer une barrière à la diffusion aux alcalins et/ou une couche atténuant la réflexion lumineuse, soit à base d'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$ en vue de constituer une couche anti-statique et/ou bas-émissive, même à effet bas-émissif peu accentué, et/ou atténuant la couleur notamment en réflexion.

EXEMPLES 1 A 3

Les exemples 1 à 3 concernent un revêtement 3 déposé à l'aide d'une technique de pyrolyse en phase liquide. On peut procéder en continu, en utilisant une buse de distribution adaptée disposée transversalement et au-dessus du ruban de verre float, au sortir de l'enceinte du bain float proprement dit. Ici, on a procédé de façon discontinue, en utilisant une buse mobile disposée face au substrat 1 déjà découpé aux dimensions indiquées, substrat qui est d'abord chauffé dans un four à une température de 400 à

650°C avant de défiler à vitesse constante devant la buse projetant une solution appropriée.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, il n'y a pas de couche optionnelle 2. Le revêtement 3 est déposé à l'aide d'une solution comprenant deux précurseurs organométalliques de titane, le di-iso-propoxy di-acétylacétonate de titane et le tétra-octylène glycolate de titane dissous dans un mélange de deux solvants, qui sont de l'acétate d'éthyle et de l'isopropanol.

On peut noter que d'autres précurseurs de même type sont tout-à-fait utilisables également, notamment d'autres chélates de titane du type acétylacétonate de titane, méthylacétoacétate de titane, éthylacétoacétate de titane ou encore le titane tri-éthanol amine ou le titane di-éthanol amine.

Dès que le substrat 1 a atteint la température voulue dans le four, soit notamment environ 500°C, celui-ci défile devant la buse projetant à température ambiante le mélange indiqué à l'aide d'air comprimé.

On obtient alors une couche de TiO_2 d'environ 90 nm d'épaisseur, l'épaisseur pouvant être contrôlée par la vitesse de défilement du substrat 1 devant la buse et/ou la température dudit substrat. La couche est partiellement cristallisée sous forme anatase.

Cette couche présente une excellente tenue mécanique. Sa résistance aux tests d'abrasion est comparable à celle obtenue pour la surface du verre nu.

Elle est bombable et trempable. Elle ne présente pas de voile : la transmission lumineuse diffuse du substrat revêtu est inférieure à 0.6% (mesurée selon l'illuminant D_{65} à 560 nm).

EXEMPLE 2

Il renouvelle l'exemple 1, mais en intercalant entre le substrat 1 et revêtement 3 une couche 2 en $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 73 nm d'épaisseur. Cette couche est obtenue par pyrolyse de poudre à partir de difluorure de dibutylétain DBTF. On peut aussi l'obtenir, de manière connue, par pyrolyse en phase liquide ou vapeur, comme cela est par exemple décrit dans la demande de brevet EP-A-0 648 196. En phase vapeur, on peut notamment utiliser un mélange de mono-

butyl trichlorure d'étain et d'un précurseur fluoré associé éventuellement à un oxydant « doux » du type H_2O .

L'indice de la couche obtenue est d'environ 1,9. Sa résistance carrée est d'environ 50 ohms.

Dans l'exemple 1 précédent, le substrat 1 revêtu, monté en double-vitrage de manière à ce que le revêtement soit en face 1 (avec un autre substrat 1' non revêtu mais de même nature et dimensions que le substrat 1 par l'intermédiaire d'une lame d'air de 12 mm) présente une valeur de pureté de couleur en réflexion de 26% et une valeur de pureté de couleur en transmission de 6,8%.

Dans cet exemple 2, la pureté de couleur en réflexion (dans les dorés) n'est plus que de 3,6%, et elle est de 1,1% en transmission.

Ainsi, la sous-couche en $SnO_2:F$ permet de conférer au substrat des propriétés anti-statiques dues à sa conductivité électrique, elle a également une influence favorable sur la colorimétrie du substrat, en rendant nettement plus « neutre » sa coloration, aussi bien en transmission qu'en réflexion, coloration provoquée par la présence du revêtement 3 d'oxyde de titane présentant un indice de réfraction relativement élevé. On peut la polariser en la munissant d'une alimentation électrique adaptée, pour limiter le dépôt de poussières de taille relativement importante de l'ordre du millimètre.

En outre, cette sous-couche diminue la diffusion des alcalins dans la couche photocatalytique de TiO_2 . L'activité photocatalytique est donc améliorée.

EXEMPLE 3

Il renouvelle l'exemple 2, mais en intercalant cette fois entre substrat 1 et revêtement 3 une couche 2 à base d'oxycarbure de silicium, d'indice d'environ 1,75 et d'épaisseur environ 50 nm, couche que l'on peut obtenir par CVD à partir d'un mélange de SiH_4 et d'éthylène en dilution dans de l'azote, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-O 518 755. Cette couche est particulièrement efficace pour empêcher la tendance à la diffusion d'alcalins (Na^+ , K^+) et d'alcalino-terreux (Ca^{++}) provenant du substrat 1 vers le revêtement 3 et donc l'activité photocatalytique est nettement améliorée. Ayant, comme $SnO_2:F$, un indice de réfraction intermédiaire entre celui du

substrat (1,52) et du revêtement 3 (environ 2,30 à 2,35.), elle permet également d'atténuer l'intensité de la coloration du substrat aussi bien en réflexion qu'en transmission et de diminuer globalement la valeur de réflexion lumineuse R_L dudit substrat.

Les exemples 4 à 7 suivants concernent des dépôts par CVD.

EXEMPLE 4 A 7

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne le dépôt par CVD du revêtement 3 directement sur le substrat 1, à l'aide d'une buse standard comme celle représentée dans la demande de brevet EP-A-0 518 755 précitée. Comme précurseurs, on utilise soit un organo-métallique, soit un halogénure métallique. Ici on choisit comme organo-métallique le tétra-isopropylate de titane, intéressant pour sa grande volatilité et sa grande plage de températures d'utilisation, de 300 à 650°C. Le dépôt s'effectue dans cet exemple à environ 425°C, l'épaisseur de TiO_2 est de 15 nm.

Le tétra-éthoxy titane $Ti(O-Et)_4$ peut aussi convenir, et comme halogénure, on peut citer $TiCl_4$.

EXEMPLE 5

Il s'effectue similairement à l'exemple 4, sauf qu'ici on dépose la couche de 15 nm de TiO_2 non pas directement sur le verre, mais sur une sous-couche en SiOC de 50 nm déposée comme dans l'exemple 3.

EXEMPLE 6

Il s'effectue comme l'exemple 4, sauf qu'ici l'épaisseur de la couche de TiO_2 est de 65 nm.

EXEMPLE 7

Il s'effectue comme à l'exemple 5, sauf qu'ici l'épaisseur de la couche de TiO_2 est de 60 nm.

De ces exemples 4 à 7, on constate que les substrats ainsi revêtus présentent une bonne tenue mécanique aux tests d'abrasion. En particulier, on n'observe pas de délamination de la couche de TiO_2 .

EXEMPLE 8

Cet exemple utilise une technique associée au sol-gel utilisant un mode de dépôt par « trempé » encore appelé « dip-coating » dont le principe ressort

de la figure 2: il s'agit d'immerger le substrat 1 dans la solution liquide 4 contenant le(s) précurseur(s) adéquat(s) du revêtement 3, puis d'en extraire le substrat 1 à vitesse contrôlée à l'aide d'un moyen moteur 5, le choix de la vitesse d'extraction permettant d'ajuster l'épaisseur de solution restant à la surface des deux faces du substrat et, de fait, l'épaisseur des revêtements déposés, après traitement thermique de ce dernier pour à la fois évaporer le solvant et décomposer le ou les précurseurs en oxyde.

On utilise pour déposer le revêtement 3 une solution 4 comprenant soit du tétrabutoxyde de titane $Ti(O-Bu)_4$ stabilisé avec de la diéthanol amine DEA en proportion molaire 1:1 dans un solvant type éthanol à 0,2 mole de tétrabutoxyde par litre d'éthanol, soit le mélange de précurseurs et de solvants décrits dans l'exemple 1. (Peut aussi être utilisé un autre précurseur comme le dibutoxy-diéthanolamine de titane).

Les substrats 1 peuvent comporter des sous-couches SiOC.

Après extraction de chacune des solutions 4, les substrats 1 sont chauffés 1 heure à 100°C puis environ 3 heures à 550°C avec une montée en température progressive.

On obtient sur chacune des faces un revêtement 3, dans les deux cas en TiO_2 bien cristallisé sous forme anatase.

EXEMPLE 9

Cet exemple utilise la technique appelée « cell-coating » dont le principe est rappelé dans la figure 3. Il s'agit de former une cavité étroite délimitée par deux faces sensiblement parallèles 6, 7 et deux joints 8, 9, au moins une de ces faces 6, 7 étant constituée par la face du substrat 1 à traiter. Puis on remplit la cavité de la solution 4 de précurseur(s) du revêtement, et on retire la solution 4 de manière contrôlée, de manière à former un ménisque de mouillage à l'aide d'une pompe 10 péristaltique par exemple, en laissant un film de la solution 4 sur la face du substrat 1 au fur et à mesure du retrait de la solution.

La cavité 5 est ensuite maintenue au moins le temps nécessaire à un séchage. Le durcissement du film est effectué par traitement thermique. L'avantage de cette technique par rapport au « dip-coating » est notamment

que l'on peut traiter qu'une seule des deux faces du substrat 1, et non les deux systématiquement, à moins d'avoir recours à un système de masquage.

Les substrats 1 comportent des couches minces 2 à base d'oxycarbure de silicium SiOC.

L'exemple 6 utilise respectivement les solutions 4 décrites dans l'exemple 8. Les mêmes traitements thermiques sont ensuite opérés pour obtenir le revêtement 3 de TiO_2 .

Le revêtement 3 présente une bonne durabilité mécanique.

Il apparaît au MEB (microscope électronique à balayage) un effet de champ sous la forme de « grains » de monocristaux de diamètre environ 30 nm. La rugosité de ce revêtement induit des propriétés de mouillage exaltées par rapport à un revêtement non rugueux.

Ces mêmes solutions 4 peuvent être également utilisées pour déposer des revêtements par « spray-coating », comme représenté en figure 4; où l'on pulvérise la solution 4 sous forme d'un nuage contre le substrat 1 en statique, ou par enduction laminaire comme représenté en figure 5. Dans ce dernier cas, on fait passer le substrat 1, maintenu par succion sous vide, contre un support 11 en inox et Téflon au-dessus d'un réservoir 12 contenant la solution, solution dans laquelle est partiellement immergé un cylindre 14 fendu, on déplace ensuite l'ensemble du réservoir 12 et du cylindre 14 sur toute la longueur du substrat 1, le masque 13 évitant une évaporation trop rapide du solvant de la solution 4. Pour plus de détails sur cette dernière technique, on se reportera avantageusement à la demande de brevet WO-94/01598 précitée.

Des tests ont été effectués sur les substrats obtenus selon les exemples précédents afin de caractériser les revêtements déposés et évaluer leurs performances « anti-buée » et « anti-salissures ».

□ **Test 1** : c'est le test des figures de buée. Il consiste à observer les conséquences de la photo-catalyse et de la structure du revêtement (taux de groupes hydroxyl, porosité, rugosité) sur le mouillage. Si la surface est photo-réactive, les micro-pollutions carbonées qui se déposent sur le revêtement sont détruites en permanence, et la surface est hydrophile donc anti-buée. On peut aussi faire une évaluation quantitative en réchauffant

brusquement le substrat revêtu initialement, entreposé au froid ou simplement en soufflant sur le substrat, en mesurant s'il apparaît de la buée et dans l'affirmative, à quel moment, puis en mesurant le temps nécessaire à la disparition de ladite buée.

□ Test 2 : il s'agit d'évaluer l'hydrophilie et l'oléophilie à la surface du revêtement 3, en comparaison de celles de la surface d'un verre nu, par la mesure d'angles de contact d'une goutte d'eau et d'une goutte de DOP (dioctyl-phthalate) à leurs surfaces, après avoir laissé les substrats une semaine à l'atmosphère ambiante sous éclairage naturel, dans le noir puis les avoir soumis 20 minutes à un rayonnement UVA.

□ Test 3 : il consiste à déposer sur le substrat à évaluer une couche d'un organosilane et à l'irradier par des U.V.A. de manière à la dégrader par photocatalyse. L'organosilane modifiant les propriétés de mouillage, les mesures d'angle de contact à l'eau du substrat au cours de l'irradiation indiquent l'état de dégradation de la couche greffée. La vitesse de disparition de cette couche est reliée à l'activité photocatalytique du substrat.

L'organosilane greffé est un trichlorosilane : l'octadécyltrichlorosilane (OTS). Le greffage est réalisé par trempé.

L'appareil de test est constitué d'un carrousel tournant autour de 1 à 6 lampes U.V.A. basse pression. Les éprouvettes à évaluer sont placées dans le carrousel, la face à évaluer du côté du rayonnement U.V.A. Selon leur position et le nombre de lampes allumées, chaque éprouvette reçoit une irradiation U.V.A. variant de $0,5 \text{ W/m}^2$ à 50 W/m^2 . Pour les exemples 1, 2, 3, 8 et 9, la puissance d'irradiation est choisie de $1,8 \text{ W/m}^2$, et pour les exemples 4 à 7 de $0,6 \text{ W/m}^2$.

Le temps entre chaque mesure de l'angle de contact varie entre 20 min et 3 h, selon l'activité photocatalytique de l'éprouvette considérée. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un goniomètre.

Avant irradiation, les verres présentent un angle d'environ 100° . On considère que la couche est détruite après irradiation lorsque l'angle est inférieur à 20° .

Chaque éprouvette testée est caractérisée par la vitesse moyenne de disparition de la couche, donnée en nanomètre par heure, c'est-à-dire

l'épaisseur de la couche d'organosilane déposée divisée par la durée d'irradiation permettant d'atteindre un palier final inférieur à 20° (temps de disparition de la couche d'organosilane).

Tous les exemples précédents réussissent le test 1, c'est-à-dire que lorsqu'on souffle sur les substrats revêtus du revêtement, ils restent parfaitement transparents, alors que se dépose une couche de buée bien visible sur des substrats non revêtus.

Les exemples ont subi le test 2 : les substrats revêtus, après exposition aux rayonnements UVA, présentent un angle de contact à l'eau et au DOP d'au plus 5°. Au contraire, un verre nu dans les mêmes conditions présente un angle de contact à l'eau de 40° et un angle de contact au DOP de 20°.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats des substrats revêtus selon les exemples précédents au test 3.

Substrat	Test 3 de mouillage à 1,8 W/m ² U.V.A. (en nm/h)
Exemple 1 (TiO ₂ sur verre nu)	0,03
Exemple 2 (TiO ₂ sur SnO ₂ :F)	0,1
Exemple 3 (TiO ₂ sur SiOC)	0,2
Exemple 8 (TiO ₂ sur 50 nm SiOC)	5
Exemple 9 (TiO ₂ sur 50 nm SiOC)	5
Verre nu	0

Substrat (CVD)	Test 3 de mouillage à 0,6 W/m ² U.V.A. (en nm/h)
Exemple 4 (TiO ₂ sur verre nu)	< 0,05 nm/h
Exemple 5 (TiO ₂ sur SiOC)	4
Exemple 6 (TiO ₂ sur verre nu)	9
Exemple 7 (TiO ₂ sur SiOC)	19,5

Du tableau, on peut constater que la présence de sous-couches, notamment en SiOC, favorise l'activité photocatalytique du revêtement

contenant le TiO_2 , par son effet de barrière aux alcalins et alcalino-terreux pouvant migrer du verre (comparaison des exemples 4 et 5 ou 6 et 7).

On observe aussi qu' l'épaisseur du revêtement contenant le TiO_2 joue également un rôle (comparaison des exemples 1 et 3) : pour une épaisseur de revêtement en TiO_2 supérieure à la taille moyenne des mono-cristaux ou « cristallites », on obtient un meilleur effet photocatalytique.

En fait, on a pu observer que ce sont les revêtements en TiO_2 obtenus par CVD qui présentent la cristallisation la plus poussée, avec des tailles de cristallites de l'ordre de 20 à 30 nm. On peut constater que l'activité photocatalytique de l'exemple 6 (65 nm de TiO_2) est nettement supérieure à celle de l'exemple 4 (15 nm de TiO_2 seulement). Il est donc avantageux de prévoir une épaisseur de revêtement de TiO_2 au moins deux fois supérieure au diamètre moyen des cristallites qu'il contient. Alternativement, comme c'est le cas de l'exemple 5, on peut conserver une épaisseur mince de revêtement en TiO_2 mais alors choisir d'utiliser une sous-couche de nature et d'épaisseur appropriées pour favoriser au mieux la croissance cristalline de TiO_2 dès la « première » couche de cristallites.

On a pu observer que la cristallisation du TiO_2 était un peu moins poussée pour les revêtements déposés par une autre technique que la CVD. Là encore, tout est cependant affaire de compromis : une cristallisation moins poussée et une activité photocatalytique a priori moins élevée peuvent être « compensées » par l'utilisation d'un procédé de dépôt moins onéreux ou moins complexe, par exemple. De plus, l'utilisation d'une sous-couche appropriée ou le dopage du TiO_2 peuvent permettre d'améliorer les performances photocatalytiques si nécessaire.

On vérifie aussi de la comparaison des exemples 2 et 3 que la nature de la sous-couche influe sur le mode de cristallisation et, de fait, sur l'activité photocatalytique du revêtement.

REVENDICATIONS

1. Substrat (1) à base verrière, céramique ou vitro-céramique, muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement (3) à propriété photo-catalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé.
2. Substrat (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de titane cristallisé est sous forme anatase, sous forme rutilé ou sous forme d'un mélange d'anatase et de rutilé.
3. Substrat (1) selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxyde de titane est cristallisé avec un taux de cristallisation d'au moins 25%, notamment compris entre 30 et 80%.
4. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde de titane cristallisé est sous forme de cristallites de taille moyenne comprise entre 0,5 et 60 nm, de préférence 1 à 50, notamment 10 à 40 nm.
5. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement (3) comporte également un matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde ou mélange d'oxydes amorphe ou partiellement cristallisé du type oxyde de silicium, oxyde de titane, oxyde d'étain, oxyde de zirconium, oxyde d'aluminium.
6. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement comprend des additifs aptes à amplifier le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, notamment en augmentant la bande d'absorption du revêtement et/ou en augmentant le nombre de porteurs de charges par dopage du réseau cristallin de l'oxyde ou par dopage de surface du revêtement et/ou en augmentant rendement et cinétique des réactions photocatalytiques en recouvrant au moins une partie du revêtement par un catalyseur.
7. Substrat (1) selon la revendication 6, caractérisé en ce que le réseau cristallin de l'oxyde de titane est dopé, notamment par au moins un des éléments métalliques du groupe comprenant le niobium, le tantale, le fer, le bismuth, le cobalt, le nickel, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène.

8. Substrat (1) selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'oxyde de titane ou le revêtement (3) dans son ensemble est revêtu d'un catalyseur, notamment sous la forme de couche mince de métal noble du type platine, rhodium, argent, palladium.

9. Substrat (1) selon la revendication 6, caractérisé en ce que le revêtement incorpore des éléments métalliques, notamment sous forme de particules, visant à augmenter sa bande d'absorption, éléments choisis parmi l'étain, le cadmium, le tungstène, le cérium ou le zirconium.

10. Substrat (1) selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dopage de surface de l'oxyde de titane ou du revêtement qui le comporte est réalisé en recouvrant au moins une partie dudit revêtement d'une couche d'oxyde ou de sels métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le vanadium.

11. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface du revêtement (3) est hydrophile, avec notamment un angle de contact à l'eau inférieur à 5° après exposition à un rayonnement lumineux, et/ou oléophile.

12. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement (3) est comprise entre 5 nm et 1 micron, notamment entre 5 et 100 nm, de préférence 10 à 80, notamment 20 à 50 nanomètres.

13. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la rugosité RMS du revêtement (3) est comprise entre 2 et 20 nm, notamment entre 5 et 20 nm.

14. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'est disposée sous le revêtement (3) à propriété photocatalytique au moins une couche mince (2) à fonction anti-statique, thermique, optique, ou faisant barrière à la migration des alcalins provenant du substrat (1).

15. Substrat (1) selon la revendication 14, caractérisé en ce que la couche mince (2) à fonction anti-statique, éventuellement à polarisation contrôlée, et/ou thermique et/ou optique est à base de matériau conducteur du type métal ou du type oxyde métallique dopé tel que ITO, $\text{SnO}_2\text{:F}$, ZnO:In ,

ZnO:F, ZnO:Al, ZnO:Sn ou oxyde métallique sous-stoechiométrique en oxygène comme SnO_{2-x} ou ZnO_{2-x} avec $x < 2$.

16. Substrat (1) selon la revendication 14, caractérisé en ce que la couche mince (2) à fonction optique est à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes dont l'indice de réfraction est intermédiaire entre celui du revêtement et celui du substrat, notamment choisi(s) parmi les oxydes suivants : Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , oxycarbure ou oxynitrure de silicium.

17. Substrat (1) selon la revendication 14, caractérisé en ce que la couche mince (2) à fonction de barrière aux alcalins est à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium, d' Al_2O_3 :F ou de nitrure d'aluminium.

18. Substrat (1) selon la revendication 14, caractérisé en ce que le revêtement (3) constitue la dernière couche d'un empilement de couches anti-reflets.

19. Vitrage « anti-salissures et/ou anti-buée », monolithique, multiple du type double-vitrage ou feuilleté incorporant le substrat (1) selon l'une des revendications précédentes.

20. Application du substrat (1) selon l'une des revendications 1 à 18 à la fabrication de vitrages « auto-nettoyants », anti-buée et/ou anti-salissures, du type salissures organiques et/ou minérales, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière ou latéraux d'automobile, trains, avions, ou vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrines, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, ou des miroirs, écrans de télévision, vitrages à absorption variable commandée électriquement.

21. Procédé d'obtention du substrat (1) selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement (3) à propriété photocatalytique par pyrolyse en phase liquide, notamment à partir d'une solution comprenant au moins un précurseur organo-métallique de titane du type chélate de titane et/ou alcoolate de titane.

22. Procédé d'obtention du substrat (1) selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement (3) à propriété photocatalytique par une technique de sol-gel, avec un mode de dépôt du type

trempe ou dip-coating, cell-coating, spray-coating, ou enduction laminaire, à partir d'une solution comprenant au moins un précurseur organo-métallique de titane du type alcoolate de titane.

23. Procédé d'obtention du substrat (1) selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement (3) à propriété photo-catalytique par pyrolyse en phase vapeur, CVD, à partir d'au moins un précurseur de titane du type halogénure ou organo-métallique.

24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement (3) à propriété photo-catalytique en au moins deux étapes successives.

25. Procédé selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisé en ce qu'on fait subir au revêtement (3) à propriété photo-catalytique, après dépôt, au moins un traitement thermique du type recuit.

*substantiated by
prior art - phot. 2000*

1 / 2

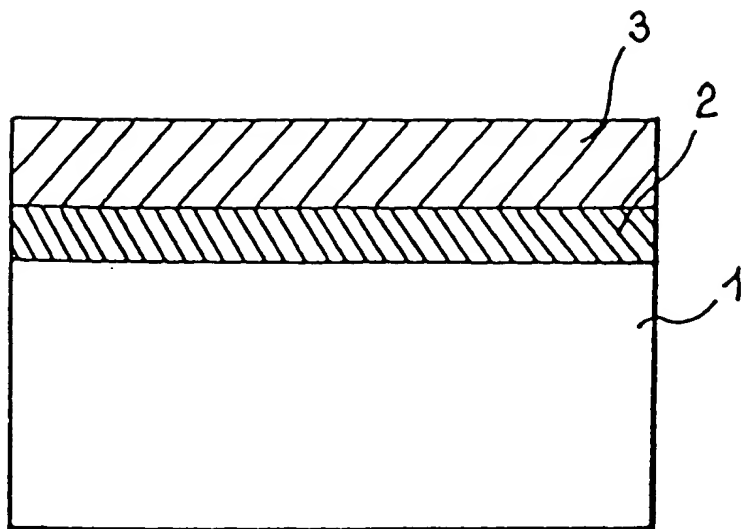


FIG. 1

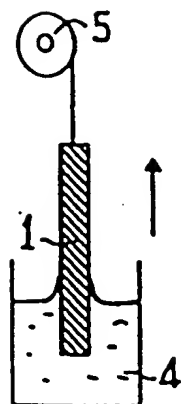


FIG. 2

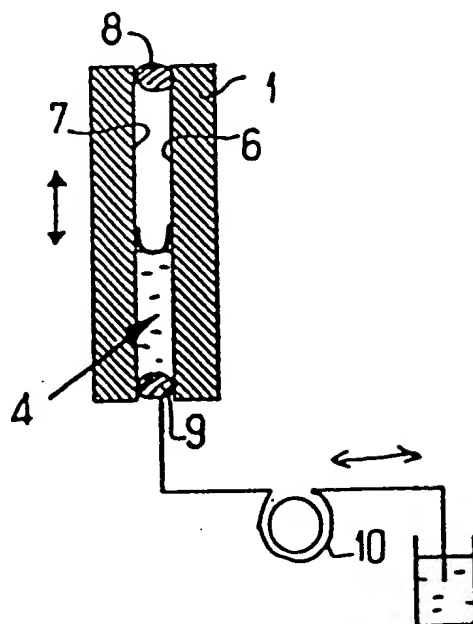
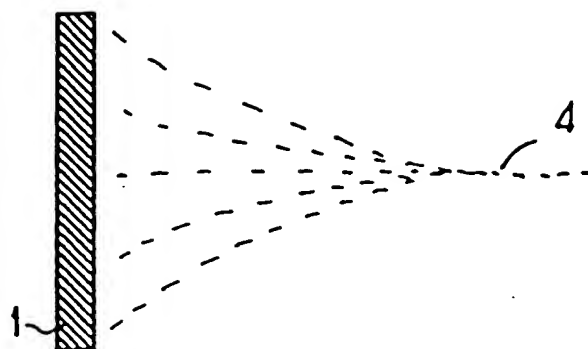
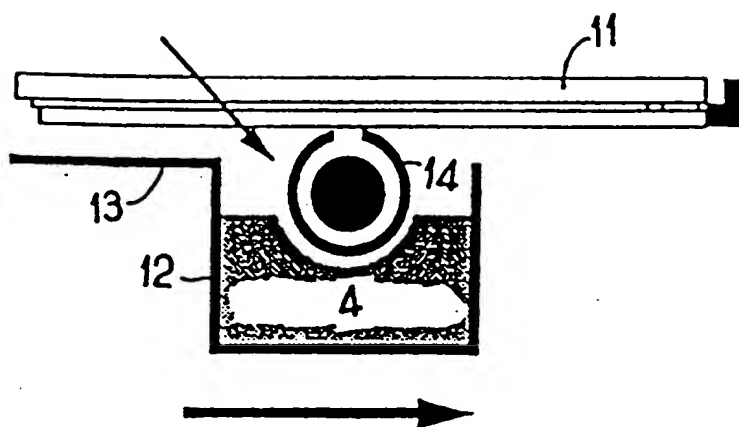


FIG. 3

2 / 2

FIG. 4FIG. 5

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C17/00 C03C8/20 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 23 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-158890 XP002005574 & JP,A,63 100 042 (NIPPON SHEET GLASS KK) , 2 May 1988 see abstract</p>	1-6,8, 11-25
X	<p>--- JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 24, no. 1, January 1989, LONDON GB, pages 243-246, XP000046035 M.TAKAHASHI ET AL.: "pt-tio2 thin films on glass substrates as efficient photocatalysts" see the whole document --- -/--</p>	1-6,8, 11-25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 1996

Date of mailing of the international search report

14. 01. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Td. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPO

national Application No

PCT/FR 96/01421

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 2 June 1993 see claims 1-10	14-18
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 March 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89812a, page 396; XP000405429 see abstract & SU,A,1 663 046 (SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS MINSK) 15 July 1991 -----	1-10

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-544577	02-06-93	FR-A- 2684095	28-05-93
		BR-A- 9204545	01-06-93
		CA-A- 2083671	27-05-93
		JP-A- 5229852	07-09-93
		US-A- 5342676	30-08-94

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C03C17/00 C03C8/20

C03C17/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 23 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-158890 XP002005574 & JP,A,63 100 042 (NIPPON SHEET GLASS KK) , 2 Mai 1988 voir abrégé	1-6,8, 11-25
X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 24, no. 1, Janvier 1989, LONDON GB, pages 243-246, XP000046035 M.TAKAHASHI ET AL.: "pt-tio2 thin films on glass substrates as efficient photocatalysts" voir le document en entier	1-6,8, 11-25

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 Décembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 2 Juin 1993 voir revendications 1-10 ---	14-18
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 Mars 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89812a, page 396; XP000405429 voir abrégé & SU,A,1 663 046 (SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS MINSK) 15 Juillet 1991 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

de Internationale No

PCT/FR 96/01421

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-544577	02-06-93	FR-A- 2684095	28-05-93
		BR-A- 9204545	01-06-93
		CA-A- 2083671	27-05-93
		JP-A- 5229852	07-09-93
		US-A- 5342676	30-08-94

French Patent WO 97/10186

SUBSTRATE WITH PHOTOCATALYTIC COATING

The invention relates to glass-, ceramic- or vitroceraimic-based substrates, more particularly of glass, notably transparent, which are provided with coatings having photocatalytic properties, with a view to manufacturing glazings for various applications, such as commercial glazings, glazings for vehicles or for building.

Increasingly, it is sought to functionalise glazings by depositing on their surface thin coatings intended to endow them with a particular property according to the intended application. Thus, there are coatings with an optical function, such as the so-called anti-reflection coatings composed of a stack of coatings possessing alternately high and low refractive indices. For an antistatic function, or a heating function of the anti-frosting type, it is also possible to provide electrically conductive thin coatings, for example based on metal or doped metal oxide. For a thermal function, eg. low-emissivity or anti-sun, recourse can be taken to thin metal coatings of the silver type or based on metal nitride or oxide. To achieve an "anti-rain" effect, coatings with a hydrophobic character can be provided, for example based on fluorinated organosilane.

However, there is still a need for a substrate, in particular a glazing, that could be qualified as "dirt-repelling", i.e. aimed at the permanent presence over time of appearance and surface properties, and permitting cleaning operations to be made less frequent and/or visibility to be improved, by managing to eliminate the deposit of dirt gradually forming on the surface of the substrate as it occurs, in particular dirt of an organic origin such as fingerprints or volatile organic products present in the atmosphere, or even dirt of the mist type.

It is known that certain semiconductor materials exist, based on metal oxide, which are capable, under the effect of radiation of suitable wavelength, of initiating

radical reactions causing the oxidation of organic products: one generally speaks of "photocatalytic" materials or again "photo-reactive" materials.

The aim of the invention therefore is to develop photocatalytic coatings on a substrate, which exhibit a marked "dirt-repelling" effect compared with the substrate and which can be produced industrially.

The subject-matter of the invention is a glass-, ceramic- or vitroceramic-based substrate, in particular of glass and transparent, provided on at least a part of at least one of its faces with a coating having a photocatalytic property containing at least partially crystallised titanium oxide. The titanium oxide is preferably crystallised "in situ", during the formation of the coating on the substrate.

Titanium oxide is in fact one of the semiconductors which, under the action of light in the visible range or ultraviolet light, decompose organic products that are deposited on their surface. The selection of titanium oxide for the production of a glazing with a "dirt-repelling" effect is therefore particularly recommended, and this all the more so since this oxide possesses good mechanical strength and chemical resistance: in order to be effective in the long term, it is of course important for the coating to retain its integrity, even when it is directly exposed to numerous aggressive factors, in particular during the installation of the glazing on site (building) or on the production line (vehicle), which involves repeated handling by mechanical or pneumatic gripping means, and also once the glazing is in place, with the risk of abrasion (windscreen wipers, abrasive rags) and contact with aggressive chemical products (atmospheric pollutants of the SO_2 type, maintenance products, ...).

The selection concerns, moreover, a titanium oxide which is at least partially crystallised, because it has been shown that it has a much better performance in terms of the photocatalytic property than amorphous titanium oxide. Preferably, it is crystallised in the anatase form, the rutile form or in the form of an anatase and rutile mixture, with a crystallisation rate of at least 25%, in particular around 30 to 80%, in particular close to the surface (the property being more of a surface property). (Crystallisation rate is understood to mean that the quantity by weight of crystallised TiO_2 as compared with the total quantity by weight of TiO_2 in the coating).

It has also been possible to observe, particularly in the case of a crystallisation in the anatase form, that the orientation of the TiO_2 crystals growing on the substrate

has an influence on the photocatalytic performance of the oxide: there is a privileged orientation (1, 1, 0) which clearly favours photocatalysis.

It is advantageous for the production of the coating to be carried out such that the crystallised titanium oxide that it contains is in the form of "crystallites", at least close to the surface, i.e. mono-crystals having an average size between 0.5 and 100 nm, preferably 1 to 50 nm, in particular 10 to 40 nm, more particularly between 20 and 30 nm. It is in fact in this range of dimensions that titanium oxide appears to have the optimum photocatalytic effect, probably because the crystallites of this size develop a large active area.

As will be seen in greater detail below, the coating based on titanium oxide can be obtained in a number of ways:

□ by decomposition of titanium precursors (pyrolysis techniques: liquid pyrolysis, powder pyrolysis, pyrolysis in the vapour phase known as CVD (Chemical Vapour Deposition), techniques associated with sol-gel: immersion or dipping, cell-coating, ...),

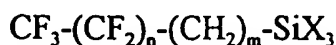
□ by a vacuum technique (reactive or non-reactive cathode sputtering).

The coating can also contain, apart from crystallised titanium oxide, at least one other type of mineral material, in particular in the form of a partially crystallised or amorphous oxide, for example an oxide of silicon (or mixture of oxides), of titanium, tin, zirconium or aluminium. This mineral material can also participate in the photocatalytic effect of the crystallised titanium oxide, by exhibiting itself a certain photocatalytic effect, even if slight by comparison with that of the crystallised TiO_2 , which is the case with tin oxide or amorphous titanium oxide.

A "mixed" oxide coating thus combining the at least partially crystallised titanium oxide with a least one other oxide can be advantageous from the optical standpoint, very particularly if the other oxide or oxides are selected with a lower index than that of the TiO_2 : by lowering the "overall" refractive index of the coating, it is possible to influence the light reflection of the substrate provided with the coating, in particular to lower this reflection. This is the case if, for example, a $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coating is selected, a method of obtaining which is described in patent EP-0 465 309, or a $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ coating. It is of course necessary for the coating to contain, however, a content of TiO_2 that is sufficient to retain a considerable photocatalytic activity. It is

thus considered preferable for the coating to contain at least 40% by weight, in particular at least 50% by weight of TiO_2 compared with the total weight of oxide(s) in the coating.

It is also possible to opt to superpose on the coating according to the invention a grafted oleophobic and/or hydrophobic coating stable or resistant to photocatalysis, for example based on the fluorinated organosilane described in patents US-5 368 892 and US-5 389 427, as well as the perfluoroalkyl silane described in patent application FR-94/08734 dated 13th July 1994 published under number FR-2 722 493 and corresponding to European patent EP-0 692 463, in particular with the formula:



in which n is from 0 to 12, m is from 2 to 5 and X is a hydrolysable group.

In order to amplify the photocatalytic effect of the titanium oxide of the coating according to the invention, it is possible in the first place to increase the absorption band of the coating, by incorporating other particles in the coating, particularly metallic and based on cadmium, tin, tungsten, zinc, cerium or zirconium.

It is also possible to increase the number of charge carriers by doping the crystal lattice of the titanium oxide, by inserting in it at least one of the following metal elements: niobium, tantalum, iron, bismuth, cobalt, nickel, copper, ruthenium, cerium, molybdenum.

This doping can also be carried out by surface doping solely of the titanium oxide or of the coating as a whole, such surface doping being carried out by covering at least a part of the coating with a layer of metal oxides or salts, the metal being selected among iron, copper, ruthenium, cerium, molybdenum, vanadium and bismuth.

Finally, the photocatalytic phenomenon can be amplified by increasing the yield and/or the kinetics of the photocatalytic reactions, by covering the titanium oxide, or at least a part of the coating incorporating it, with a noble metal in the form of a thin coating of the type platinum, rhodium, silver, palladium.

Such a catalyst, for example deposited by a vacuum technique, makes it possible to increase the number and/or the life of the radical entities created by the titanium oxide, and thus to promote the chain reactions leading to the decomposition of organic products.

In a wholly surprising way, the coating in fact exhibits not one property but two, as soon as it is exposed to sufficient radiation as in the visible and/or ultraviolet range, such as solar radiation: due to the presence of photocatalytic titanium oxide, as has already been seen, it promotes the gradual disappearance of dirt of organic origin as it accumulates, causing its decomposition by a process of radical oxidation. Mineral dirt is not as such decomposed by this process: it thus remains on the surface and, apart from certain crystallisations, it is in part easily removed since it no longer has any reason to adhere to the surface, the adhesive organic agents having been decomposed by photocatalysis.

But the coating of the invention, being permanently self-cleaning, also preferably exhibits an outer surface with a pronounced hydrophillic and/or oleophillic character, which gives rise to three very advantageous effects:

□ a hydrophillic character permits perfect wetting with the water that may be deposited on the coating. When a water condensation phenomenon arises, instead of a deposit of water droplets in the form of mist impairing visibility, there is in fact a continuous thin film of water which forms at the surface of the coating and which is wholly transparent. This "anti-misting" effect is demonstrated in particular by the measurement of a wetting angle with respect to water of less than 5° after exposure to light, and

□ after water, rain in particular, has run down over a surface not treated with a photocatalytic coating, numerous drops of rainwater remained attached to the surface and, once evaporated, leave unaesthetic and troublesome traces, chiefly of a mineral origin. A surface exposed to the ambient air quickly becomes covered with a layer of dirt which restricts its wetting with water. This dirt is added to other dirt, especially mineral (crystallisations, ...) supplied by the atmosphere in which the glazing is bathed. In the case of a photoreactive surface, this mineral dirt is not directly decomposed by photocatalysis. To a large extent, it is eliminated thanks to the hydrophillic character induced by the photocatalytic activity. This hydrophillic character in fact causes a perfect distribution of rain drops. The traces of evaporation are thus no longer present. Moreover, the other mineral dirts present on the surface are washed, or re-dissolved in the case of crystallisation, by the film of water and are thus largely removed. A "mineral dirt-repelling" effect particularly induced by the rain is thus achieved,

□ together with a hydrophillic character, the coating can also exhibit an oleophillic character, permitting the "wetting" of organic dirt which, as with the water, thus tends to be deposited on the coating in the form of a continuous film which is less visible than very localised "stains". An "organic dirt-repelling" effect is thus achieved which operates at two times: as soon as it is deposited on the coating, the dirt is already only slightly visible. Then, gradually, it disappears by radical decomposition triggered by photocatalysis.

The coating can be selected with a surface more or less smooth. A certain roughness can in fact be advantageous:

□ it permits a larger active photocatalytic surface to be developed and it thus induces greater photocatalytic activity,

□ it has a direct influence on the wetting. The roughness in fact enhances the wetting properties. A hydrophillic smooth surface will be even more hydrophillic once it is made rough. "Roughness" is understood here to mean both the surface roughness as well as the roughness induced by a porosity of the coating in at least a part of its thickness.

The more porous and rough the coating, the more marked will be the preceding effects, hence a super-hydrophillic effect of rough photoreactive surfaces. However, if it is too pronounced, the roughness can be a penalising factor by promoting incrustation, the accumulation of dirt and/or by causing an optically unacceptable level of blooming to appear.

It has thus proved advantageous to adapt the method of deposition of coatings based on TiO_2 such that they exhibit a roughness of approx. 2 to 20 nm, preferably from 5 to 15 nm, this roughness being evaluated by means of an atomic microscope, by measuring the value of the mean square deviation (known as "Root Mean Square" or RMS in English) over an area of 1 square micron. With such roughnesses, the coatings exhibit a hydrophillic character which translates into a wetting angle with respect to water capable of being less than 1° . It has also been found that it is advantageous to promote a certain porosity in the thickness of the coating. Thus, if the coating is constituted solely by TiO_2 , it preferably has a porosity of the order of 65 to 99%, in particular from 70 to 90%, the porosity being defined here indirectly by the percentage of the theoretical density of TiO_2 , which is around 3.8. In order to promote

such a porosity, one means consists for example in depositing the coating by a technique of the sol-gel type, involving the decomposition of materials of the organometallic type: it is then possible to introduce into the solution, apart from the organometallic precursor(s), an organic polymer of the type polyethylene glycol PEG: as a result of hardening the coating by heating, the PEG is burnt, and this generates or increases a certain porosity in the thickness of the coating.

The thickness of the coating according to the invention is variable; it is preferably between 5 nm and 1 micron, in particular between 5 and 100 nm, particularly between 10 and 80 nm, or between 20 and 50 nm. The choice of thickness can in fact depend on various parameters, in particular the intended use of the substrate of the glazing type, or again the size of the TiO_2 crystallites in the coating or the presence of alkalis in a high proportion in the substrate.

Between the substrate and the coating according to the invention, it is possible to arrange one or more other thin coatings with a function different from or complementary to that of the coating. It may, in particular, be coatings with an antistatic, thermal or optical function, or one promoting the crystalline growth of TiO_2 in the anatase or the rutile form, or coatings forming a barrier to the migration of certain elements coming from the substrate, in particular forming a barrier to alkalies and more particularly to sodium ions when the substrate is made of glass.

It is also possible to envisage a stack of "anti-reflection" coatings that alternates thin coatings with high and low indices, the coating according to the invention constituting the last coating of the stack. In this case, it is preferable for the coating to have a refractive index that is relatively not very high, which is the case when it is constituted by a mixed oxide of titanium and silicon.

The coating with an antistatic function and/or thermal function (heating by providing it with power leads, low-emissivity, anti-sun,...) can in particular be selected based on a conductive material of the metal type, such as silver, or the doped metal oxide type such as indium oxide doped with tin ITO, tin oxide doped with a halogen of the fluorine type $\text{SnO}_2\text{:F}$, or with antimony $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, or zinc oxide doped with indium ZnO:In , with fluorine ZnO:F , with aluminium ZnO:Al or with tin ZnO:Sn . It can also be metal oxides sub-stoichiometric in oxygen, such as SnO_{2-x} or ZnO_{2-x} with $x < 2$.

The coating with an antistatic function preferably has a squared resistance value of 20 to 1000 ohms/square. Provision can be made to equip it with power leads in order to polarise it (supply voltages for example between 5 and 100 V). This controlled polarisation makes it possible in particular to combat the deposition of dust with a size of the order of a millimetre liable to be deposited on the coating, in particular dry dust adhering merely by the antistatic effect: by sharply reversing the polarisation of the coating, this dust is "ejected".

The thin coating with an optical function can be selected so as to reduce the light reflection and/or make the colour of the substrate more neutral in reflection. In this case, it preferably has a refractive index intermediate between that of the coating and that of the substrate and a suitable optical thickness, and can be constituted by an oxide or mixture of oxides of the type aluminium oxide Al_2O_3 , tin oxide SnO_2 , indium oxide In_2O_3 , silicon oxycarbide or oxynitride. In order to achieve maximum toning down of the colour in reflection, it is preferable for this thin coating to have a refractive index close to the square root of the product of the squares of the refractive indices of the two materials that enclose it, i.e. the substrate and the coating according to the invention. In parallel, it is advantageous to select an optical thickness (i.e. the product of its geometrical thickness and its refractive index) close to $\lambda/4$, λ being approximately the average wavelength in the visible range, in particular around 500 to 550 nm.

The thin coating with a barrier function to alkalis can in particular be selected based on silicon oxide, nitride, oxynitride or oxycarbide, aluminium oxide containing fluorine $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{F}$, or again aluminium nitride. It has in fact proved useful when the substrate is made of glass, because the migration of sodium ions into the coating according to the invention can, under certain conditions, impair the photocatalytic properties.

The nature of the substrate or of the sub-coating also has a supplementary benefit: it can promote the crystallisation of the photocatalytic coating that is being deposited, in particular in the case of CVD deposition.

Thus, during the deposition of TiO_2 by CVD, a sub-coating of crystallised $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ promotes the growth of TiO_2 chiefly in the rutile form, particularly for deposition temperatures of the order of 400° to 500°C, whereas the surface of a

soda-lime glass or a silicon oxycarbide sub-coating in contrast induces an anatase growth, particularly for deposition temperatures of the order of 400° to 600°C.

All these optional thin coatings can, in a known manner, be deposited by vacuum techniques of the cathode sputtering type or by other techniques of the thermal decomposition type such as pyrolysis in the solid, liquid or gaseous phase. Each of the coatings mentioned above can combine a number of functions, but they can also be superposed.

The subject-matter of the invention also relates to "dirt-repelling" (organic and/or mineral dirt) and/or "anti-misting" glazings, whether they are monolithic, multiple insulating of the double-glazing type or laminated, and which incorporate the previously described coated substrates.

The invention thus relates to the manufacture of glass, ceramic or vitroc ceramic products, and very particularly the manufacture of "self-cleaning" glazings. To advantage, the latter can be glazings in building, such as double-glazings (the coating can thus be arranged on the "external side" and/or "internal side", i.e. on face 1 and/or on face 4). This proves to be very particularly advantageous for glazings that are not readily accessible for cleaning and/or which need to be cleaned very frequently, such as roof glazings, airport glazings, ... It may also be glazings for vehicles where maintaining visibility is an essential safety criterion. This coating can thus be arranged on windscreens, sidelights or backlights of the vehicle, particularly on the face of the glazings turned towards the interior of the passenger compartment. This coating can thus avoid the formation of mist, and/or prevent traces of dirt of the fingerprint type, from nicotine or organic material of the volatile plasticiser type salted out by the plastics lining the interior of the passenger compartment, particularly that of the dashboard (salting-out sometimes known by the English term "fogging"). Other vehicles such as aircraft or trains can also find it advantageous to use glazings provided with the coating of the invention.

A number of other applications are possible, in particular for aquarium glasses, shop windows, greenhouses, verandahs, glasses used in interior furnishing or urban furniture, but also mirrors, television screens, the spectacles sector or any architectural material of the facade, cladding or roofing material type such as tiles, ...

The invention thus makes it possible to functionalise these known products by endowing them with anti-ultraviolet, dirt-repellent, bactericidal, anti-reflection, antistatic, anti-microorganism, ... properties.

Another advantageous application of the coating according to the invention consists in associating it with a glazing with an electrically controlled variable absorption of the electrochromic glazing type, glazing with liquid crystals possibly with dichroic colouring matter, glazing with a system of suspended particles, viologenic glazing... Since all these glazings are generally constituted by a plurality of transparent substrates between which the "active" elements are arranged, it is thus possible, advantageously, to arrange the coating on the external face of at least one of these substrates.

Particularly in the case of an electrochromic glazing, when the latter is in the coloured state, its absorption leads to a certain heating at the surface, which is in fact capable of accelerating the photocatalytic decomposition of the carbonaceous substances being deposited on the coating according to the invention. For further details concerning the structure of an electrochromic glazing, reference can advantageously be made to patent application EP-A-0 575 207 describing an electrochromic laminated double glazing unit, the coating according to the invention being able, preferably, to be arranged on face 1.

The subject-matter of the invention also relates to the various processes for obtaining the coating according to the invention. Use can be made of a deposition technique of the pyrolysis type, which is advantageous because it permits in particular the continuous deposition of the coating directly on the float glass ribbon, when a glass substrate is used.

The pyrolysis can be carried out in the solid phase, using powder(s) of the organometallic precursor(s) type.

The pyrolysis can be carried out in the liquid phase, using a solution containing a titanium organometallic precursor of the titanium chelate and/or titanium alcoholate type. Such precursors are mixed with at least one other organometallic precursor. For further details regarding the nature of the titanium precursor or the deposition conditions, reference should be made for example to patents FR-2 310 977 and EP-0 465 309.

The pyrolysis can also be carried out in the vapour phase, a technique which is also designated by the term CVD (Chemical Vapour Deposition), using at least one titanium precursor of the halide type such as TiCl_4 or titanium alcoholate of the Ti tetraisopropylate type, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. The crystallisation of the coating can moreover be controlled by the type of sub-coating, as mentioned previously.

The coating can also be deposited by other techniques, in particular by techniques associated with "sol-gel". Various methods of deposition are possible, such as "immersion" also known as "dip-coating" or deposition with the aid of a cell known as "cell-coating". It can also be a method of deposition by "spray-coating" or by laminar coating, this latter technique being set out in detail in patent application WO-94/01598. All these methods of deposition generally employ a solution containing at least one organometallic precursor, in particular titanium of the alcoholate type which is decomposed thermally after the substrate has been coated with the solution on one of its faces, or on its two faces.

It may be advantageous, moreover, to deposit the coating, whatever the deposition technique envisaged, not on a single occasion, but in at least two successive stages, which seems to promote the crystallisation of the titanium oxide over the whole thickness of the coating when it is chosen relatively thick.

Similarly, it is advantageous to subject the coating with the photocatalytic property, after deposition, to a heat treatment of the annealing type. A heat treatment is indispensable for a technique of the sol-gel or laminar coating type in order to decompose the oxide organometallic precursor(s) once the coating of the substrate has been carried out and in order to improve the resistance to abrasion, which is not the case when a pyrolysis technique is used where the precursor decomposes as soon as it comes into contact with the substrate. In the first case, as in the second, however, a post-deposition heat treatment, once the TiO_2 has been formed, improves its crystallisation rate. The selected treatment temperature can, furthermore, permit a better control of the crystallisation rate and the crystalline nature, anatase and/or rutile, of the oxide.

However, in the case of a substrate made of soda-lime glass, multiple and prolonged annealing operations may promote a reduction in the photocatalytic activity due to an excessively large migration of alkalis from the substrate to the photoreactive coating.

The use of a barrier coating between the substrate, if it is of standard glass, and the coating, or the choice of a glass substrate of suitable composition, or again the choice of a soda-lime glass whose surface is dealcalinized, permit this risk to be removed.

Other details and advantageous features of the invention will emerge from the following description of non-limiting examples of embodiment, with the aid of the following figures:

- figure 1: a cross-section of a glass substrate provided with the coating according to the invention,
- figure 2: a diagram of a sol-gel deposition technique, known as "immersion" or as "dip-coating" of the coating,
- figure 3: a diagram of a deposition technique known as "cell-coating",
- figure 4: a diagram of a deposition technique known as "spray-coating",
- figure 5: a diagram of a deposition technique by laminar coating.

As represented in an extremely diagrammatic fashion in figure 1, all the following examples relate to the deposition of a so-called "dirt-repelling" coating 3, essentially based on titanium oxide, on a transparent substrate 1.

Substrate 1 is a clear soda-lime-silica glass of thickness 4 mm and length and width 50 cm. It goes without saying that the invention is not limited to this specific type of glass. The glass, furthermore, may not be plane, but bent.

Between coating 3 and substrate 1, there is an optional thin coating 2 either based on silicon oxycarbide noted as SiOC with a view to constituting a diffusion barrier to alkalis and/or a coating reducing light reflection, or based on tin oxide doped with fluorine $\text{SnO}_2\text{:F}$ with a view to constituting an antistatic and/or low-emissivity coating, even if with a not very marked low-emissivity effect, and/or toning down the colour particularly in reflection.

EXAMPLES 1 to 3

Examples 1 to 3 relate to a coating 3 deposited with the aid of a pyrolysis technique in the liquid phase. It is possible to proceed continuously, by using a suitable distribution nozzle arranged across and above the float glass ribbon, at the exit from the float bath chamber itself. Here, the procedure was carried out in a discontinuous fashion, using a mobile nozzle arranged opposite substrate 1 already cut

to the dimensions indicated, a substrate which is already heated in a furnace to a temperature of 400 to 650 °C before passing at a constant speed before the nozzle spraying a suitable solution.

EXAMPLE 1

In this example, there is no optional coating 2. Coating 3 is deposited with the aid of a solution containing two titanium organometallic precursors, titanium di-isopropoxy di-acetylacetonate and titanium tetraoctylene glycolate dissolved in a mixture of two solvents, which are ethyl acetate and isopropanol.

It can be noted that other precursors of the same kind can perfectly well be used too, in particular other titanium chelates of the type titanium acetylacetonate, titanium methylacetoacetate, titanium ethylacetoacetate or again titanium triethanol amine or titanium diethanol amine.

As soon as substrate 1 has reached the desired temperature in the furnace, i.e. in particular around 500°C, the latter passes before the nozzle spraying the stated mixture at room temperature with the aid of compressed air.

A coating of TiO_2 of thickness approx. 90 nm is thus obtained, the thickness being able to be controlled by the rate of passage of substrate 1 in front of the nozzle and/or the temperature of said substrate. The coating is partially crystallised in the anatase form.

This coating exhibits excellent mechanical stability. Its resistance in abrasion tests is comparable with that obtained with the surface of the untreated glass.

It can be bent and toughened. It does not exhibit bloom: the diffuse light transmission of the coated substrate is less than 0.6 % (measured according to illuminant D_{65} at 560 nm).

EXAMPLE 2

This is a repeat of example 1, but interposing between substrate 1 and coating 3 a coating 2 of $\text{SnO}_2\text{:F}$ of thickness 73 nm. This coating is obtained by powder pyrolysis using dibutyl tin difluoride DBTF. It can also be obtained, in a known manner, by pyrolysis in the liquid or vapour phase, such as is described for example in patent application EP-A-0 648 196. In the vapour phase, use can be made in particular of a mixture of monobutyl tin trichloride and a fluorinated precursor possibly associated with a "soft" oxidising agent of the H_2O type.

The index of the coating obtained is approx. 1.9. Its resistance squared is around 50 ohms.

In the preceding example 1, coated substrate 1, mounted in a double-glazing unit in such a way that the coating is on face 1 (with another substrate 1', uncoated but of the same type and dimensions as substrate 1, with the intermediary of an air space of 12 mm), exhibits a colour purity value in reflection of 26 % and a colour purity value in transmission of 6.8 %

In this example 2, the colour purity in reflection (in the golden *[colours]*) is now only 3.6 %, and it is 1.1% in transmission.

Thus, the sub-coating of $\text{SnO}_2\text{:F}$ makes it possible to endow the substrate with antistatic properties due to its electrical conductivity; it also has a favourable influence on the colorimetry of the substrate, rendering its coloration distinctly more "neutral", both in transmission and in reflection, said coloration caused by the presence of coating 3 of titanium oxide having a relatively high refractive index. It can be polarised by providing it with a suitable electrical supply, so as to restrict the deposit of dust of relatively large size of the order of a millimetre.

Furthermore, this sub-coating reduces the diffusion of alkalis into the photocatalytic coating of TiO_2 . The photocatalytic activity is thus improved.

EXAMPLE 3

This is a repeat of example 2, but this time interposing between substrate 1 and coating 3 a coating 2 based on silicon oxycarbide, with an index of around 1.75 and a thickness of approx. 50 nm, a coating which can be obtained by CVD using a mixture of SiH_4 and ethylene diluted in nitrogen, as described in patent application EP-A-0 518 755. This coating is particularly effective in preventing the tendency of alkalis (Na^+ , K^+) and alkaline earths (Ca^{++}) to defuse from substrate 1 towards coating 3 and therefore the photocatalytic activity is much improved. Having, like $\text{SnO}_2\text{:F}$, a refractive index intermediate between that of the substrate (1.52) and that of coating 3 (approx. 2.30 to 2.35), it also makes it possible to tone down the intensity of the colouration of the substrate both in reflection and in transmission and to diminish overall the light reflection factor R_L of said substrate.

The following examples 4 to 7 relate to depositions by CVD.

EXAMPLES 4 to 7

EXAMPLE 4

This example relates to the deposition by CVD of coating 3 directly on substrate 1, with the aid of a standard nozzle such as represented in patent application EP-A-0 518 755 mentioned above. As precursors, use is made either of an organometallic compound or a metal halide. Titanium tetra-isopropylate is selected here as the organometallic compound, which is advantageous for its great volatility and its wide range of temperatures of use, from 300 to 650 °C. The deposition is carried out in this example at approx. 425 °C, the TiO₂ thickness being 15 nm.

Titanium tetra-ethoxy Ti(O-Et)₄ may also be suitable, and TiCl₄ can be mentioned as a halide.

EXAMPLE 5

It proceeds as in example 4, except that here the 15 nm coating of TiO₂ is deposited not directly on the glass, but on a 50 nm sub-coating of SiOC deposited as in example 3.

EXAMPLE 6

It proceeds as in example 4, except that here the thickness of the TiO₂ coating is 65 nm.

EXAMPLE 7

It proceeds as in example 5, except that here the thickness of the TiO₂ coating is 60 nm.

From these examples 4 to 7, it can be seen that the substrates thus coated exhibit a good mechanical resistance in the abrasion tests. In particular, delamination of the TiO₂ coating is not observed.

EXAMPLE 8

This example employs a technique associated with sol-gel using a method of deposition by "immersion" also called "dip-coating", the principle of which is shown in figure 2: it involves immersing substrate 1 in liquid solution 4 containing the suitable precursor(s) of coating 3, then extracting substrate 1 therefrom at a controlled rate with the aid of motive means 5, the selection of the extraction rate making it possible to adjust the thickness of solution remaining on the surface of the two faces

of the substrate and, in fact, the thickness of the coatings deposited, after heat treatment of the latter in order both to evaporate the solvent and to decompose the oxide precursor or precursors.

To deposit coating 3, use is made of a solution 4 containing either titanium tetrabutoxide $\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$ stabilised with diethanol amine DEA in a molar proportion of 1: 1 in a solvent of the ethanol type with 0.2 mol of tetrabutoxide per litre of ethanol, or the mixture of precursors and solvents described in example 1. (Another precursor such as titanium dibutoxy-diethanolamine can also be used).

Substrates 1 can contain SiOC sub-coatings.

After extraction from each of solutions 4, substrates 1 are heated for 1 hour at 100°C then for approx. 3 hours at 550°C with a gradual rise in temperature.

A coating 3 is obtained on each of the faces, in both cases of well crystallised TiO_2 in the anatase form.

EXAMPLE 9

This example employs the technique called "cell-coating" whose principle is recalled in figure 3. It involves forming a narrow cavity bounded by two essentially parallel faces 6, 7 and to joints 8, 9, at least one of these faces 6, 7 being constituted by the face of substrate 1 to be treated. The cavity is then filled with solution 4 of precursor(s) of the coating, and solution 4 is withdrawn in a controlled manner, in such a way as to form a wetting meniscus with the aid of a peristaltic pump 10 for example, leaving a film of solution 4 on the face of substrate 1 in proportion to the withdrawal of the solution.

Cavity 5 is then held at least for the time required for drying. The hardening of the film is carried out by heat treatment. The advantage of this technique as compared with "dip-coating" is, in particular, the fact that it is possible to treat only one of the two faces of substrate 1, and not the two systematically, without having recourse to a masking system.

Substrates 1 contain thin coatings 2 based on silicon oxycarbide SiOC.

Example 6 uses respectively solutions 4 described in example 8. The same heat treatments are then carried out to obtain TiO_2 coating 3.

Coating 3 exhibits good mechanical durability.

Under the scanning electron microscope, a field effect appears in the form of

“grains” of mono-crystals of diameter approx. 30 nm. The roughness of this coating induces enhanced wetting properties as compared with a non-rough coating.

These same solutions 4 can also be used to deposit coatings by “spray-coating”, as represented in figure 4, where solution 4 is sprayed in the form of a cloud against substrate 1 while static, or by laminar coating as represented in figure 5. In the latter case, substrate 1, held by suction under vacuum, is passed against a support 11 of stainless steel and Teflon above a vessel 12 containing the solution, a solution in which a split cylinder 14 is partially immersed, the assembly of vessel 12 and cylinder 14 is then displaced over the whole length of substrate 1, mask 13 avoiding an excessively rapid evaporation of the solvent from solution 4. For further details on this latter technique, reference can advantageously be made to patent application WO-94-01598 mentioned above.

Tests were carried out on substrates obtained according to the preceding examples in order to characterise the coatings deposited and to evaluate their “anti-misting” and “dirt-repelling” performance.

□ Test 1: this is the test for the misting patterns. It consists in observing the consequences of the photocatalysis and structure of the coating (percentage of hydroxyl groups, porosity, roughness) on the wetting. If the surface is photo-reactive, the carbonaceous micro-pollutants that are deposited on the coating are permanently destroyed, and the surface is hydrophillic and thus anti-misting. It is also possible to perform a quantitative evaluation by abruptly reheating the coated substrate initially stored cold or simply by blowing onto the substrate, and measuring whether misting appears, and if so at what moment, then by measuring the time required for said misting to disappear.

□ Test 2: this involves evaluating the hydrophillic and oleophillic properties at the surface of coating 3, by comparison with those of the surface of an untreated glass, by measuring the wetting angles with respect to a water drop and a drop of DOP (dioctyl-phthalate) at their surfaces, after having left the substrates for one week in the ambient atmosphere under natural lighting, in the dark, then having subjected them for 20 minutes to UVA radiation.

□ Test 3: it consists in depositing a coating of an organosilane on the substrate to be evaluated and in irradiated it with U.V.A. so as to decompose it by photocatalysis. Since the organosilane modifies the wetting properties, the measurements of the

wetting angle of the substrate with respect to water during the irradiation indicate the state of decomposition of the grafted coating. The rate of disappearance of this coating is linked to the photocatalytic activity of the substrate.

The grafted organosilane is a trichlorosilane : octadecyltrichlorosilane (OTS). The grafting is carried out by immersion.

The test apparatus is constituted by a carousel which turns around 1 to 6 low-pressure U.V.A. lamps. The test-pieces to be evaluated are placed on the carousel, the face to be evaluated on the U.V.A. radiation side. Depending on the position and the number of lamps turned on, each test-piece receives a U.V.A. irradiation varying between 0.5 W/m^2 and 50 W/m^2 . For examples 1, 2, 3, 8 and 9, the irradiation power is selected at 1.8 W/m^2 , and for examples 4 to 7 at 0.6 W/m^2 .

The time between each measurement of the wetting angle varies between 20 min. and 3 h, depending on the photocatalytic activity of the test-piece in question. The measurements are carried out with the aid of a goniometer.

Before irradiation, the glasses exhibit an angle of around 100° . It is considered that the coating is destroyed after irradiation when the angle is less than 20° .

Each test-piece tested is characterised by the average rate of disappearance of the coating, given in nanometres per hour, i.e. the thickness of the deposited organosilane coating divided by the duration of irradiation permitting a final level of less than 20° to be reached (time of disappearance of the organosilane coating).

All the preceding examples pass test 1, i.e. when one blows on the substrates coated with the coating, they remain perfectly transparent, whereas a clearly visible coating of mist is deposited on uncoated substrates.

The examples underwent test 2: the coated substrates, after exposure to UVA radiation, exhibit a wetting angle with respect to water and to DOP of not more than 5° . In contrast, an untreated glass under the same conditions exhibits a wetting angle with respect to water of 40° and a wetting angle with respect to DOP of 20° .

The table below summarises the results of the coated substrates according to the preceding examples in test 3.

Substrate	Wetting test 3 with 1.8 W/m ² U.V.A. (in nm/h)
Example 1 (TiO ₂ on untreated glass)	0.03
Example 2 (TiO ₂ on SnO ₂ :F)	0.1
Example 3 (TiO ₂ on SiOC)	0.2
Example 8 (TiO ₂ on 50 nm SiOC)	5
Example 9 (TiO ₂ on 50 nm SiOC)	5
Untreated glass	0

Substrate (CVD)	Wetting test 3 with 0.6 W/m ² U.V.A. (in nm/h)
Example 4 (TiO ₂ on untreated glass)	< 0.05 nm/h
Example 5 (TiO ₂ on SiOC)	4
Example 6 (TiO ₂ on untreated glass)	9
Example 7 (TiO ₂ on SiOC)	19.5

It can be seen from the table that the presence of sub-coatings, in particular of SiOC, promotes the photocatalytic activity of the coating containing TiO₂, by its barrier effect to alkalies and alkaline earths which are capable of migrating from the glass (comparison of examples 4 and 5 or 6 and 7).

It can also be seen that the thickness of the coating containing TiO₂ equally plays a role (comparison of examples 1 and 3): for a TiO₂ coating thickness greater than the average size of the mono-crystals or "crystallites", a better photocatalytic effect is achieved.

It has in fact been possible to observe that it is the TiO₂ coatings obtained by CVD that exhibit the most advanced crystallisation, with sizes of the crystallites of the order of 20 to 30 nm. It can be seen that the photocatalytic activity of example 6 (65 nm of TiO₂) is markedly superior to that of example 4 (only 15 nm of TiO₂). It is thus

advantageous to provide a thickness of the TiO_2 coating at least twice as large as the average diameter of the crystallites that it contains. Alternatively, as is the case with example 5, it is possible to retain a thin TiO_2 coating thickness, but then to opt to use a sub-coating with a character and thickness best suited for promoting the crystalline growth of TiO_2 from the "first" layer of crystallites.

It can be seen that the crystallisation of the TiO_2 was a little less advanced for the coatings deposited by a technique other than CVD. Here again, however, it is all a matter of compromise: a less advanced crystallisation and an a priori lower level of photocatalytic activity can be "compensated for" by using a less costly or less complex deposition process, for example. Furthermore, the use of a suitable sub-coating or the doping of the TiO_2 can permit the photocatalytic performance to be improved if necessary.

It can also be verified from a comparison of examples 2 and 3 that the nature of the sub-coating influences the mode of crystallisation and the photocatalytic activity of the coating.

CLAIMS

1. Glass-, ceramic- or vitroceramic-based substrate (1), provided on at least a part of at least one of its faces with a coating (3) having a photocatalytic property containing at least partially crystallised titanium oxide.

2. Substrate (1) according to claim 1, characterised in that the crystallised titanium oxide is in the anatase form, in the rutile form or in the form of an anatase and rutile mixture.

3. Substrate (1) according to claim 1 or claim 2, characterised in that the titanium oxide is crystallised with a crystallisation rate of at least 25%, in particular between 30 and 80 %.

4. Substrate (1) according to any one of the preceding claims, characterised in that the crystallised titanium oxide is in the form of crystallites of average size between 0.5 and 60 nm, preferably 1 to 50, in particular 10 to 40 nm.

5. Substrate (1) according to any one of the preceding claims, characterised in that the coating (3) also contains a mineral material, in particular in the form of an amorphous or partially crystallised oxide or mixture of oxides of the type silicon oxide, titanium oxide, tin oxide, zirconium oxide, aluminium oxide.

6. Substrate (1) according to any one of the preceding claims, characterised in that the coating contains additives suitable for amplifying the photocatalytic phenomenon due to the titanium oxide, in particular by increasing the absorption band of the coating and/or by increasing the number of charge carriers by doping the crystal lattice of the oxide or by doping the surface of the coating and/or by increasing the yield and the kinetics of the photocatalytic reactions by covering at least a part of the coating with a catalyst.

7. Substrate (1) according to claim 6, characterised in that the crystal lattice of the titanium oxide is doped, in particular by at least one of the metal elements of the group containing niobium, tantalum, iron, bismuth, cobalt, nickel, copper, ruthenium, cerium, molybdenum.

8. Substrate (1) according to claim 6, characterised in that the titanium oxide or the coating (3) as a whole is coated with a catalyst, in particular in the form of a thin coating of noble metal of the type platinum, rhodium, silver, palladium.

9. Substrate (1) according to claim 6, characterised in that the coating incorporates metal elements, in particular in the form of particles, aimed at increasing its absorption band, elements selected among tin, cadmium, tungsten, cerium or zirconium.

10. Substrate (1) according to claim 6, characterised in that the surface doping of the titanium oxide or of the coating containing it is carried out by covering at least a part of said coating with a layer of metal oxide or salts, the metal being selected among iron, copper, ruthenium, cerium, molybdenum, bismuth, vanadium.

11. Substrate (1) according to any one of the preceding claims, characterised in that the surface of the coating (3) is hydrophillic, with in particular a wetting angle with respect to water of less than 5° after exposure to light radiation, and/or oleophillic.

12. Substrate (1) according to any one of the preceding claims, characterised in that the thickness of the coating (3) is between 5 nm and 1 micron, in particular between 5 and 100 nm, preferably 10 to 80, in particular 20 to 50 nanometres.

13. Substrate (1) according to any one of the preceding claims, characterised in that the RMS roughness of the coating (3) is between 2 and 20 nm, in particular between 5 and 20 nm.

14. Substrate (1) according to any one of the preceding claims, characterised in that there is arranged beneath the coating (3) with a photocatalytic property at least one thin coating (2) with an antistatic, thermal or optical function, or forming a barrier to the migration of alkalis coming from the substrate (1).

15. Substrate (1) according to claim 14, characterised in that the thin coating (2) with an antistatic function, possibly with controlled polarisation, and/or thermal and/or optical function, is based on a conductive material of the metal type or the doped metal oxide type such as ITO, $\text{SnO}_2\text{:F}$, ZnO:In , ZnO:F , ZnO:Al , ZnO:Sn or metal oxide sub-stoichiometric in oxygen such as SnO_{2-x} or ZnO_{2-x} with $x < 2$.

16. Substrate (1) according to claim 14, characterised in that the thin coating (2) with an optical function is based on an oxide or a mixture of oxides whose refractive index is intermediate between that of the coating and that of the substrate, in particular selected among the following oxides: Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , silicon oxycarbide or oxynitride.

17. Substrate (1) according to claim 14, characterised in that the thin coating (2) with a barrier function to alkalis is based on silicon oxide, nitride, oxynitride or oxycarbide, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{F}$ or aluminium nitride.

18. Substrate (1) according to claim 14, characterised in that the coating (3) constitutes the last coating of a stack of anti-reflection coatings.

19. "Dirt-repelling and/or anti-misting" glazing, monolithic, multiple of the double-glazing type or laminated, incorporating the substrate (1) according to any one of the preceding claims.

20. Application of the substrate (1) according to any one of claims 1 to 18 to the manufacture of "self-cleaning", anti-misting and/or dirt-repelling glazings, of the type organic and/or mineral dirt, in particular glazings for building of the double-glazing type, glazings for vehicles of the car windscreen, backlight and sidelight type, trains, aircraft, or commercial glazings such as aquarium glasses, shop windows, greenhouses, interior furnishing, urban furniture, or mirrors, television screens, glazings with electrically controlled variable absorption.

21. Process for obtaining the substrate (1) according to any one of claims 1 to 18, characterised in that, the coating (3) with a photocatalytic property is deposited by pyrolysis in the liquid phase, in particular using a solution containing at least one titanium organometallic precursor of the titanium chelate and/or titanium alcoholate type.

22. Process for obtaining the substrate (1) according to any one of claims 1 to 18, characterised in that, the coating (3) with a photocatalytic property is deposited by a sol-gel technique, with a deposition method of the type immersion or dip-coating, cell-coating, spray-coating, or laminar coating, using a solution containing at least one titanium organometallic precursor of the titanium alcoholate type.

23. Process for obtaining the substrate (1) according to any one of claims 1 to 18, characterised in that, the coating (3) with a photocatalytic property is deposited by pyrolysis in the vapour phase, CVD, using at least one titanium precursor of the halide or organometallic type.

24. Process according to any one of claims 21 to 23, characterised in that the coating (3) with a photocatalytic property is deposited in at least two successive stages.

25. Process according to any one of claims 21 to 24, characterised in that the coating (3) with a photocatalytic property undergoes, after deposition, at least one heat treatment of the annealing type.